

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/100487 A1

- (51) 国際特許分類: C09C 3/10, 1/04, 1/36, A61K 7/00, 7/021
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006722
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 30 日 (30.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-102711 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桑原 一夫 (KUWAHARA, Kazuo). 大野 工司 (OHNO, Kohji). 福田 猛 (FUKUDA, Takeshi).
- (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 1 7 - 8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL OXIDE COMPOSITE OXIDE AND COSMETIC INCLUDING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属酸化物複合粉体及びそれを含有する化粧料

(57) Abstract: A metal oxide composite powder, which comprises at least one metal oxide selected from zinc oxide, titanium oxide and cerium oxide and a polymer formed by the polymerization of a monomer having a polymerizable unsaturated group through a polymerization initiating group introduced to the surface of the at least one metal oxide; and a cosmetic including the above metal oxide composite powder.

(57) 要約: 本発明は、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物の表面に導入された重合開始基を介して、重合性不飽和基を有する単量体を重合してなる金属酸化物複合粉体、及びこの金属酸化物複合粉体を含有する化粧料である。

WO 2005/100487 A1

## 明細書

## 金属酸化物複合粉体及びそれを含有する化粧品

## 技術分野

本発明は金属酸化物複合粉体及びそれを含有する化粧品に関する。

## 従来の技術

金属酸化物は特定の着色力を持つために顔料として、また、特に酸化亜鉛、酸化チタンなどは、紫外線遮蔽性及び抗菌性などを目的として化粧品に配合されている。これらの金属酸化物は表面が親水的であり、そのままでは油性の化粧品には配合できない。また、このままでは感触が悪く、使用感に劣る。そこで化粧品に配合するために、多くの場合、メチルヒドロジェンシロキサン・オルガノシロキサンや、パーフルオロアルキル基を有する有機化合物などで表面を処理し、疎水化、感触の改善を行っている（例えば：JP-A 11-80588）。また、これらの問題を解決するために、モノマー中にこれらの金属酸化物を分散した後、水中で懸濁重合、乳化重合を行い、金属酸化物複合粉体とすることが開示されている（JP-B 3205249）。

## 発明の開示

本発明は、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物の表面に導入された重合開始基を介して、重合性不飽和基を有する単量体を重合してなる、金属酸化物複合粉体、及びこの金属酸化物複合粉体を

含有する化粧料を提供する。 また、上記金属酸化物複合粉体の化粧料用途も提供する。

#### 発明の詳細な説明

上記先行技術のうち、金属酸化物の表面処理においては、金属酸化物が凝集した状態で表面を処理されてしまうために、配合時の機械力により未処理部分が露出し、感触の低下、配合安定性の低下などの問題がある。また、金属酸化物と樹脂粉体との複合化においては、金属酸化物の粒子径を小さくしても、懸濁重合、乳化重合による高分子との複合化により、複合粒子の粒子径が大きくなってしまい、使用時に白く残ってしまったり、配合品の安定性が低下するなどの問題があった。また、ポリカルボン酸系の水系増粘剤中に金属酸化物を配合すると、酸化亜鉛等の金属酸化物と増粘剤の相互作用により、粘度が経時的に低下してしまう問題もあった。

従って、本発明は、粒子径を小さくでき、配合時の機械力による金属酸化物表面の露出を抑制でき、またポリカルボン酸系の増粘剤と併用しても粘度が低下しない金属酸化物複合粉体、及びそれを含有する感触及び配合安定性に優れた化粧料を提供する。

本発明により、金属酸化物をほとんど凝集させることなくポリマーで被覆した金属酸化物複合粉体を得ることができ、また、配合時の機械力による金属酸化物表面の露出も抑制可能となり、感触・配合安定性が良好な化粧料を提供できる。また、ポリカルボン酸系の水系増粘剤を含有する化粧料中に配合しても、粘度が経時的に低下することを抑制することができ、粘度安定性の良好な化粧料を提供

できる。

### [金属酸化物複合粉体及びその製造法]

本発明の金属酸化物複合粉体は、金属酸化物の表面に導入された重合開始基を開始剤として、重合性不飽和基を有する単量体を重合することにより得られる（以下、この操作を表面グラフト、この操作により金属酸化物表面より生成した高分子鎖をグラフト鎖と表記する場合もある）。このような本発明の金属酸化物複合粉体は、金属酸化物が複合粉体の内部に存在する。

本発明に用いられる金属酸化物としては、紫外線防御能が高い、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムから選ばれる１種以上のものが挙げられ、酸化亜鉛が好ましい。金属酸化物は形状に関わりなく用いることが出来、球状、板状、不定形などを用いることが出来る。また、用途に応じて、異なる形状の金属酸化物を組み合わせ使用しても良い。

金属酸化物の平均粒子径は、紫外線防御能及び複合粉体、化粧被膜の透明性を高める観点から、一次粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.005\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.01\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

尚、金属酸化物の一次粒子径は透過型電子顕微鏡写真より得られた金属酸化物粒子像より任意の１０個を抽出し長径の平均を算出した値である。

金属酸化物表面へ重合開始基を導入する方法としては、重合開始基となる官能基を有し、更に金属酸化物表面と反応する官能基を有する化合物（以下重合開始性化合物という）を、金属酸化物と反応させる方法が挙げられる。

重合開始性化合物としては、一般的には、式  $R^1-A-B-R^2$

(式中、 $R^1$ は加水分解して $HO-$ (水酸基)などとなる基を示し、 $R^2$ は重合開始基を示す。A及びBはそれぞれ有機基を示す)

で表される化合物が挙げられる。

$R^1$ 基の代表的なものとしては、アルコキシシリル基やアルコキシチタン基などが挙げられる。また、 $R^2$ 基は、アゾ基、パーオキサイド基、パースルフェート基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化スルホニル基などが挙げられる。原子移動ラジカル重合(ATRP)を行うに当たっては好ましくは、 $R^2$ 基として、ハロゲン化アルキル基もしくはハロゲン化スルホニル基を有しているものが好ましい。

重合開始性化合物の具体的な例としては、6-(2-ブロモイソ酪酸)ヘキシルトリアルコキシシラン、6-(2-ブロモイソ酪酸)ヘキシルアルキルジアルコキシシラン、6-(2-ブロモイソ酪酸)ヘキシルジアルキルモノアルコキシシラン、6-(2-ブロモイソ酪酸)ヘキシルトリクロロシラン、2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリアルコキシシラン、2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリクロロシランなどが挙げられる。

酸化亜鉛を例にとると、酸化亜鉛表面へ重合開始基を導入するには、6-(2-ブロモイソ酪酸)ヘキシルトリエトキシシランや6-(2-ブロモイソ酪酸)ヘキシルトリクロロシラン等を酸化亜鉛表面の酸化層と反応させることにより、重合開始基であるハロゲン化アルキル基を酸化亜鉛表面に固定化させることが可能である。

金属酸化物表面に導入した重合開始基を介して、単量体を重合する方法は、ラジカル重合法が好ましい。更に、金属酸化物複合粉体の感触や分散性などを考えると、生成する高分子鎖の一次構造を制御しつつ高密度に表面グラフト化することが望ましいと考えられる。このような高分子鎖の導入方法として、すべてのグラフト鎖の成長がほぼ均等に進行して、隣接グラフト鎖間の立体障害が軽減できるリビングラジカル重合法が特に有効である。リビングラジカル重合法としては、Chemical Review、2001、101巻、2921-2990項に記載されている、遷移金属錯体存在下の原子移動ラジカル重合法（A T R P）を用いることが好ましい。この際に用いられる遷移金属錯体としては、Chemical Review、2001、101巻、2935-2940に例示されているような、モリブデン錯体、クロム錯体、レニウム錯体、ルテニウム錯体、鉄錯体、ロジウム錯体、ニッケル錯体、パラジウム錯体、銅錯体などが挙げられる。また、反応系中にハロゲン化銅、及び銅と配位可能な有機化合物をそれぞれ加え、反応系中で銅錯体とすることも出来る。この際に用いられる銅と配位可能な有機化合物としては、スパルテインや、Chemical Review、2001、101巻、2941項に例示されている、窒素酸化物などが挙げられる。また、表面グラフト重合を行う際には、例えば2-ブロモ酪酸エチルなどのリビングラジカル重合開始剤を重合媒体中に有利の状態で存在させることもグラフト鎖の構造制御の点で有効な方法であり、好ましく用いられる。

本発明の金属酸化物複合粉体の製造に用いられる単量体は、ラジカル重合するものであれば特に限定されるものではないが、リビングラジカル重合可能なものであればより好ましく、原子移動ラジカル重合が可能であれば特に好ましい。これらの単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、

(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアシル、(メタ) アクリル酸イソステアシルなどの直鎖または分岐鎖アルキル (メタ) アクリレート、2-(オクタフルオロアルキル) エチル (メタ) アクリレートなどのフッ素化アルキル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、1-*n*-プロポキシエチル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリレート類、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド類、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート塩酸塩などのカチオン性 (メタ) アクリレート、スチレン、*p*-クロロスチレンなどのスチレン系単量体、その他、(メタ) アクリロニトリルなどが挙げられる。

ここで、(メタ) アクリルとはアクリル又はメタクリルを、(メタ) アクリレートとはアクリレート又はメタクリレートを、(メタ) アクリロニトリルとはアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを意味する。

本発明の金属酸化物複合粉体の粒子径は特に限定されるものではないが、使用感などの面から、一次粒子径が 1  $\mu$ m 以下であることが好ましい。尚、粉体の粒子径は酢酸ウラニルやリンタングステン酸などの重金属化合物水溶液によるネガティブ染色を行った透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を用い、任意抽出した 10 点の長径を計測し、平均したときの値である。

本発明の金属酸化物複合粉体中の金属酸化物の含有量は、1～95 重量%が好ましく、5～90 重量%が更に好ましい。

また、本発明の金属酸化物複合粉体のUV遮蔽能は $\Delta T$ が35%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましい。ここで、 $\Delta T$ は以下の方法で測定した値である。

金属酸化物複合粉体を、金属酸化物0.01重量%になるように、シリコーンオイル 6 c s（信越化学（株）製 KF96 6 c s）に分散させ、光路長50  $\mu$  mの石英セルに入れて、分光光度計（島津製作所（株）製 UV-2550）を使用し、550 nmと350 nmの波長における透過率を測定し、これらの差を $\Delta T$ （%）として、UV遮蔽能の尺度とした。

#### 〔化粧品〕

本発明の金属酸化物複合粉体を含有する化粧品は、効果／製品形態など特に制限をされるものではないが、UV遮蔽効果、皮膚隠蔽効果を発揮させ得るものが好ましい。具体的には、ファンデーション、頬紅、アイシャドウ、マスカラ、アイライナー、口紅、ネイルエナメルなどのメイクアップ化粧品、サンスクリーン化粧品、下地化粧品、ヘアスプレー、ヘアムースなどの毛髪化粧品などが好ましい。本発明の化粧品中の金属酸化物複合粉体の含有量は0.1～60重量%が好ましく、1～40重量%が更に好ましい。

また、更に本発明の化粧品には、通常化粧品用原料として用いられる他の成分、例えば、白色顔料（酸化チタンなど）、体質顔料（マイカ、タルク、セリサイト、硫酸バリウムなど）、着色顔料（ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄などの無機着色顔料、黄色401号、赤色226号などの有機着色顔料）、パール顔料、天然鉱物、有機粉末、油剤（ワセリン、ラノリン、セレシン、オリーブ油、ホホ



バ油、ヒマシ油、スクワラン、流動パラフィン、エステル油、ジグリセリド、シリコーン油、パーフルオロポリエーテル、フッ素変性シリコーン油など）、紫外線防御剤、ゲル化剤、皮膜形成剤、ワックス（マイクロクリスタリンワックス、高級脂肪酸や高級アルコールなどの固形・半固形油分など）、金属石鹼、界面活性剤、保湿剤、防腐剤、香料、増粘剤、酸化防止剤、殺菌剤、制汗剤、その他各種添加剤を適宜選択して配合することが出来る。

本発明の化粧品は、固体化粧品、ワックス化粧品、乳液（油中水型、水中油型）化粧品、液体化粧品、ゲル化粧品、スプレー、フォームなどの製品形態で用いられる。

## 実施例

### 合成例 1

#### （１）酸化亜鉛表面への重合開始基の導入

100 mL 蓋付きガラス容器に微粒子酸化亜鉛（住友大阪セメント ZnO-350、TEM写真より算出した平均粒子径26 nm）5 g、エタノール50 gを入れ、攪拌下、25%アンモニア水3.4 gを加えた。そのまま、1時間攪拌後、6-（2-ブロモイソ酪酸）ヘキシルトリエトキシシラン5.7 gを加えた。室温で24時間攪拌後、遠心分離（10000 r/min、20分）により、重合開始基導入酸化亜鉛を分離した。洗浄のためにエタノールを分散媒として同様の操作を3回繰り返したあと、アニソールを25 g加え、重合開始基導入酸化亜鉛スラリーを調製した。

## (2) 酸化亜鉛複合粉体の合成

200 mL ナスフラスコに、スターラーチップ、臭化銅 (I) 0.43 g を仕込み窒素置換後、ドライアイス/メタノールを冷媒として冷却した。十分に冷却後、メタクリル酸メチル 100 g、2-ブロモイソ酪酸エチル 0.2 g、スパルテイン 1.4 g、(1) で調製した重合開始基導入酸化亜鉛スラリー 13.5 g、アニソール 82 g を加え、冷却下、窒素バブリングを 30 分行った。窒素置換終了後に、三方コックにて密閉し、72℃シリコーンバスで攪拌下、4 時間、加熱、重合を行った。重合後、冷却した後に、遠心分離 (10000 r/min × 20 分) を行い、固相を回収し、テトラヒドロフラン/メタノールにより洗浄後、乾燥し、酸化亜鉛複合粉体を得た。この酸化亜鉛複合粉体の表面グラフト鎖の分子量を直接測定することは困難であるが、重合のメカニズムから、溶液中に生成するフリーポリマー (2-ブロモイソ酪酸エチルより生成したポリマー) の分子量とほぼ同じと見なすことが出来る。

酸化亜鉛複合粉体のグラフトポリマーの分子量は、 $M_n = 39000$  (GPC : 東ソー HLC-8220 GPC、カラム : G4000 HXL + G2000 HXL、溶離液 : テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算) と想定され、分子量分布は  $M_w/M_n = 1.2$  であった。また、反応率は 42% ( $^1\text{H-NMR}$  : バリアン MERCURY 400 によりメタクリル酸メチルのビニル  $\text{CH}_2$  とポリメタクリル酸メチルの  $\alpha\text{-CH}_3$  より算出) であった。この粉体の酸化亜鉛含有量は、26% であった (ICP 発光分析 : 島津製作所 ICP S-1000 により亜鉛量を測定)。TEM 観察した結果 (日本電子 JEM-2000 FX)、酸化亜鉛がポ

リマーに内包されていることが確認された。また、この観察より、この粒子の粒子径は $0.31\mu\text{m}$ であった。

### 合成例 2

合成例 1 の (2) で、臭化銅 (I) を $0.2\text{g}$ 、メタクリル酸メチルを $15\text{g}$ 、2-ブロモイソ酪酸エチルを $0.14\text{g}$ 、スパルテインを $0.7\text{g}$ 、重合開始基導入酸化亜鉛スラリーを $14\text{g}$ に、反応時間を24時間に代え、合成例 1 と同様に反応を行い、酸化亜鉛複合粉体を得た。グラフトポリマーの分子量は $M_n = 14200$ 、分子量分布は $M_w/M_n = 1.41$ 、反応率は97%であった。この粉体の酸化亜鉛含有量は39%であり、酸化亜鉛がポリマーに内包されていることが確認された。また、粒子径は $0.12\mu\text{m}$ であった。

### 合成例 3

合成例 1 の (1) において、酸化亜鉛と6-(2-ブロモイソ酪酸)ヘキシルトリエトキシシランを反応させ、遠心分離及び洗浄後、メチルエチルケトン (MEK) / n-プロピルアルコール (n-PrOH) = 7 / 3 (体積比) 混合溶媒を $25\text{g}$ 加え、重合開始基導入酸化亜鉛スラリーを調製した。このスラリーを用いて、合成例 1 の (2) で臭化銅 (I) を $0.04\text{g}$ 、メタクリル酸メチルをメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル $15\text{g}$ に、スパルテインをピピリジン $0.08\text{g}$ に、重合開始基導入酸化亜鉛スラリーを $10\text{g}$ 、アニソールをMEK / n-PrOH = 7 / 3 混合液 $17.5\text{g}$ に代え、同様の操作により反応を行い、酸化亜鉛複合粉体を得た。グラフトポリマーの分子量は $M_n = 17000$ 、 $M_w/M_n = 1.72$ 、GPC 反応率は25%であった。この粉体の酸化亜鉛含有量は42%

であり、酸化亜鉛がポリマーに内包されていることが確認された。また、粒子径は  $0.15 \mu\text{m}$  であった。

#### 合成例 4

合成例 1 の (1) において、酸化亜鉛 5 g を板状酸化チタン (ルクセレンシルク H 住友化学) 5 g に代え、合成例 1 と同様の操作を行い、板状酸化チタン複合粉体を得た。グラフトポリマーの分子量は  $M_n = 62000$ 、 $M_w/M_n = 1.1$ 、反応率は 40%、この粉体の酸化チタン含有量は 93% であった。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察より板状酸化チタン表面の形状がポリマーにより変化していることが分かった。

#### 比較合成例 1

ビーズミルを用いて、テイカ製シリコーン処理酸化亜鉛 (MZ-507S) 30 g をメチルメタクリレート (SP 値 8.9) 70 g 中で 3 時間攪拌した (大塚電子製 ELS-8000 で測定した酸化亜鉛の平均粒子径  $0.3 \mu\text{m}$ )。その後、ラウロイルパーオキサイド 2.1 g を加えた。イオン交換水 500 g にラウリル硫酸ナトリウム 5 g を溶解し、前述の酸化亜鉛スラリーに加え、マイルダーを用いて分散した (堀場製作所製 LA-910 で測定したエマルジョンの平均粒子径  $2.2 \mu\text{m}$ )。次いで、該分散液を 2000 mL のセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、 $200 \text{ r/min}$  で攪拌しながら、 $70^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $70^\circ\text{C}$  で 10 時間、さらに  $80^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $80^\circ\text{C}$ 、10 時間窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して、複合ポリマー粒子 70 g を得た。この粉体の酸化亜鉛の内包率

は 40 % であった。また、SEM 観察より平均粒子径  $3 \mu\text{m}$  であった。

合成例 1 ～ 3、比較合成例 1 で得られた酸化亜鉛複合粉体について、下記方法で UV 遮蔽能の評価を行った。結果を表 1 に示す。また、それぞれの酸化亜鉛複合粉体の粒子径及び酸化亜鉛含有量も併せて表 1 に示す。

#### <UV 遮蔽能>

酸化亜鉛複合粉体を、酸化亜鉛 0.01 重量%になるように、シリコーンオイル 6 c s（信越化学（株）製 KF96 6 c s）に分散させ、光路長  $50 \mu\text{m}$  の石英セルに入れて、分光光度計（島津製作所（株）製 UV-2550）を使用し、 $550 \text{ nm}$  と  $350 \text{ nm}$  の波長における透過率の差を  $\Delta T$  として算出した。

表 1

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	比較合成例 1
粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.31	0.12	0.15	3
酸化亜鉛含有量 (%)	26	39	42	40
$\Delta T$ (%)	56	54	51	35

## 実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 2

合成例 1 ～ 3 及び比較合成例 1 で得られた酸化亜鉛複合粉体及びシリコーン処理酸化亜鉛（テイカ製 MZ-507S）を用いて、以下の配合により化粧料を調製した。得られた化粧料について、下記方法で配合安定性及び感触を評価した。結果を表 2 に示す。

## ＜化粧料配合組成＞

酸化亜鉛複合粉体またはMZ-507S	5 重量%
エタノール	15 重量%
カーボポールEDT2020	0.3 重量%
(Novelon製 ポリカルボン酸系増粘剤)	
PEMULEN TR-2	0.2 重量%
(Novelon製 ポリカルボン酸系増粘剤)	
トリエタノールアミン (89%)	0.2 重量%
メチルパラベン	0.2 重量%
水	79.1 重量%

## ＜配合安定性評価法＞

化粧料を 25℃、7 日間保存し、粘度変化を測定した。粘度は B 型粘度計を用い測定範囲になる各種ローターを用い、6 r/min で 1 分測定し（サンプル温度 20℃）、粘度変化率を求めた。粘度変化率は以下の式で表される値である。

$$\text{粘度変化率 (\%)} = [(\eta_2 - \eta_1) / \eta_1] \times 100$$

ここで、 $\eta 1$  は化粧料配合直後の粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )、 $\eta 2$  は保存後の粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) を示す。

< 感 触 評 価 法 >

配合直後の化粧料の感触を、専門パネラー 1 名により、次の基準で 3 段階評価を行った。

○：違和感なく使用できる

△：ややきしみ感がある

×：きしみ感がある

表 2

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
酸化亜鉛 複合粉体	合成例1	合成例2	合成例3	比較 合成例1	-
シリコーン処理 酸化亜鉛	-	-	-	-	MZ-507 S
粘度変化率 (%)	-9	-10	-8	-80以上	-80以上
感 触	○	○	○	○	×

## 実施例 4

合成例 4 で得られた酸化チタン複合粉体を用いて、下記組成の化粧下地剤を、下記製法により調製する。

## ＜化粧下地剤の組成＞

- (1) ポリエーテル変性シリコーン 2.5 g  
 (東レ・ダウコーニングシリコーン社製 SH3775M)
- (2) シリコーンオイル 10 c s (信越化学 KF96A 10 c s) 15 g
- (3) オクタメチルシクロテトラシロキサン 20 g  
 (東レ・ダウコーニングシリコーン社製 SH244)



(4) ジメチルシロキサン塊状重合体	16 g
(東芝シリコーン製 トスパール 145A)	
(5) 合成例4の酸化チタン複合粉体	2 g
(6) グリセリン	2 g
(7) エタノール	4 g
(8) 硫酸マグネシウム	1 g
(9) 精製水	37.5 g

#### <製法>

成分(1)～(3)を均一に混合した後に、(4)、(5)を添加し、ディスペーで分散させ、次に(6)～(9)の水相成分を均一に混合し、添加して乳化させ、ホモミキサーで粘度調製してクリーム状の化粧下地を得る。

## 請求の範囲

1. 酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物の表面に導入された重合開始基を介して、重合性不飽和基を有する単量体を重合してなる、金属酸化物複合粉体。
2. 請求項1記載の金属酸化物複合粉体を含有する化粧料。
3. 金属酸化物が複合粉体の内部に存在する、請求項2記載の化粧料。
4. 金属酸化物複合粉体が、遷移金属錯体存在下で重合してなるものである、請求項2又は3記載の化粧料。
5. 金属酸化物複合粉体が、ハロゲン化銅、及び銅と配位可能な有機化合物存在下で重合してなるものである、請求項2又は3記載の化粧料。
6. 重合開始基がハロゲン化アルキル基である、請求項2～5いずれかに記載の化粧料。
7. 請求項1記載の金属酸化物複合粉体の化粧料用途。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006722

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09C3/10, 1/04, 1/36, A61K7/00, 7/021

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09C3/10, 1/04, 1/36, A61K7/00, 7/021

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-521972 A (Cabot Corp.), 13 November, 2001 (13.11.01), (Particularly, pages 19, 28) & EP 1178085 A2 & US 2002-98144 A1	1 1-7
Y	JP 2001-302943 A (JSR Corp.), 31 October, 2001 (31.10.01), (Particularly, Claims 1, 7) (Family: none)	1-7
Y	JP 6-336558 A (Kose Corp.), 06 December, 1994 (06.12.94), (Particularly, Claim 1) (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August, 2005 (29.08.05)

Date of mailing of the international search report

13 September, 2005 (13.09.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int.Cl.<sup>7</sup> C09C 3/10, 1/04, 1/36, A61K 7/00, 7/021

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C09C 3/10, 1/04, 1/36, A61K 7/00, 7/021

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-521972 A（キャボット コーポレーション）2001.11.13 （特に、第19頁、第28頁を参照。） & EP 1178085 A2 & US 2002-98144 A1	1 1-7
Y	JP 2001-302943 A（ジェイエスアール株式会社）2001.10.31 （特に、請求項1、請求項7を参照。） （ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.08.2005

国際調査報告の発送日

13.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小柳 正之

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

8317

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-336558 A (株式会社コーセイ) 1994. 12. 06 (特に、請求項 1 を参照。) (ファミリーなし)	1-7